

SOLUBILITÉ DANS L'EAU

N° 4

DE QUELQUES

ACIDES BENZOÏQUES

MONOSUBSTITUÉS

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le Juillet 1900

PAR

Fernand LAMOUROUX

DOCTEUR EN MÉDECINE

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

CHEF DES TRAVAUX PRATIQUES DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE

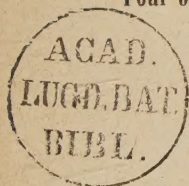
DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CHARGÉ DES CONFÉRENCES DE PHYSIQUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE COMMERCE

LAURÉAT DE L'UNIVERSITÉ (PRIX JEAN DIACON) 1896-1897

Pour obtenir le Titre de Docteur de l'Université de Montpellier

(MENTION PHARMACIE)



MONTPELLIER

G. FIRMIN ET MONTANE, IMPRIMEURS DE L'UNIVERSITÉ

Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1900

DU MÊME AUTEUR

Solubilité dans l'eau des acides de la série oxalique. — Thèse présentée à l'Ecole supérieure de pharmacie de Montpellier, pour obtenir le grade de Pharmacien de première classe, le 24 juillet 1897.

Sur la Solubilité dans l'eau des acides normaux de la série oxalique. — In *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. CXXVIII, 17 avril 1899, p. 998; et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série, t. X, 1^{er} août 1899, p. 129.

Sur la Solubilité dans l'eau des acides maloniques substitués. (En collaboration avec M. Massol). — In *Comptes rendus de l'Académie des sciences de Paris*, t. CXXVIII, 17 avril 1899, p. 1000; et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série, t. X, 1^{er} août 1899, p. 129.

Contribution à l'étude de la Diurétine. — Thèse présentée à la Faculté de médecine de Montpellier, pour obtenir le grade de Docteur en médecine, le 22 décembre 1899.

Sur un nouveau diurétique « la Diurétine ». — In *Bulletin de Pharmacie du Sud-Est*, janvier 1900, p. 37, et février 1900, p. 84.

Ecole Supérieure de Pharmacie de Montpellier

Professeurs

MM.

G. MASSOL (I. P. ☉), directeur. .	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. ☉)	{ Histoire naturelle des médicaments. Botanique.
C. ASTRE (I. P. ☉)	<i>Chimie générale.</i>
JADIN (A. ☉), chargé de cours. .	<i>Pharmacie.</i>
FONZES-DIACON (A. ☉), ch. du c.	<i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>

Cours complémentaires et auxiliaires

MM.

PLANCHON, agrégé.	<i>Organographie et Mat. médic.</i>
JADIN, agrégé	<i>Pharmacie galénique.</i>
IMBERT, agrégé	<i>Chimie minérale.</i>
FONZES-DIACON, agrégé.	<i>Analyse qualitative.</i>
BELUGOU, chargé du cours . . .	<i>Minéralogie et Hydrologie.</i>
GAUCHER, chargé du cours . . .	<i>Botanique cryptogamique.</i>

Agrégés

MM. PLANCHON (A. ☉).
JADIN (A. ☉).
IMBERT (A. ☉).
FONZES-DIACON (A. ☉).

Secrétaire : H. GOT (I. P. ☉).

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les Candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES GRANDS-PARENTS

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MON FRÈRE

F. LAMOUROUX.

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR MASSOL

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

F. LAMOUREUX.

SOLUBILITÉ DANS L'EAU

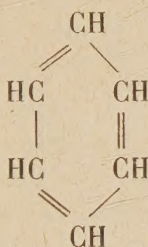
DE

QUELQUES ACIDES BENZOÏQUES

MONOSUBSTITUÉS

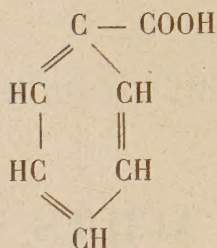
INTRODUCTION

La benzine C^6H^6 , dont la formule de constitution la plus généralement usitée est l'hexagone de Kékulé :

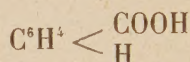


peut donner, sous l'influence de diverses réactions, des produits d'addition et des produits de substitution.

Si, à un H de la benzine on substitue une caractéristique oïque $COOH$, on obtient l'acide benzoïque, que l'on représente par le schéma suivant :



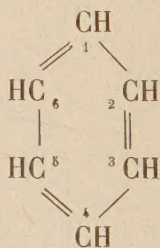
Là ne se borne pas la seule substitution possible et si, dans cet acide benzoïque (que l'on peut écrire aussi plus simplement) :



on remplace un H par un radical monovalent R', on obtient toute une série de composés que l'on désigne sous le nom d'acides benzoïques monosubstitués.

Mais la substitution de R' à un H de la benzine peut se faire en plusieurs positions par rapport au groupement COOH.

Or, si l'on désigne par les chiffres 1-2-3-4-5 et 6 les atomes de C de cette benzine (de la façon suivante) :



selon que la substitution a lieu en 2 ou 6, en 3 ou 5, ou bien en 4, on obtient des composés qui, tout en ayant même formule brute, même poids moléculaire, mêmes propriétés chimiques générales, diffèrent cependant par leurs propriétés physi-

ques : point de fusion, solubilité, chaleur de neutralisation, etc. De tels corps ainsi obtenus sont appelés des isomères.

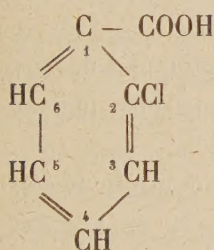
Il y a donc, d'après la formule même de la benzine, trois isomères pour chaque substitution, et ces isomères sont désignés sous le nom d'isomères ortho, méta et para.

Quand le radical R' est substitué en C ⁽²⁾ ou C ⁽⁶⁾, on a le dérivé ortho : on obtient le dérivé méta quand ce même radical R' est substitué en C ⁽³⁾ ou C ⁽⁵⁾, et le para est obtenu lorsque ce radical R' est situé en C ⁽⁴⁾.

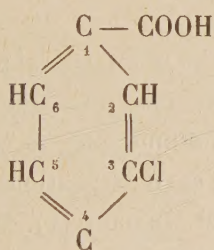
Pour plus de facilité, dans la nomenclature, on désigne ces isomères sous le nom d'isomères 1-2, 1-3 et 1-4, dénominations qui correspondent aux composés ortho, méta et para représentés aussi par les lettres o., m. et p.

Suivant le radical considéré, on obtient des acides monosubstitués différents.

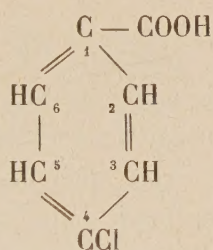
Pour ces raisons, les acides monochlorobenzoïques o., m. et p. peuvent être représentés par les schémas suivants :



Dérivé ortho



méta



para

Au lieu de considérer Cl, on peut considérer Br et I et l'on peut faire occuper à ces deux halogènes les positions respectivement occupées par Cl dans les figures ci-dessus. On obtient alors successivement les acides monobromobenzoïques et monoiodobenzoïques o., m. et p.

L'oxydride OH, le nitrile NO², le groupement AzH² peuvent être également substitués à Cl et les acides oxybenzoï-

ques, nitrobenzoïques et aminobenzoïques sont ainsi constitués.

Comme, parmi les propriétés physiques de ces isomères, les points de fusion et la solubilité sont éminemment variables, il m'a paru intéressant de déterminer cette dernière pour quelques-uns de ces acides benzoïques monosubstitués.

Ayant ainsi opéré sur des séries d'isomères, j'ai pu étudier l'influence de la position du radical substitué pour un même groupe d'isomères (o., m. et p) et d'autre part examiner la différence de solubilité suivant la nature de ce radical.

Mais si j'ai mené à bonne fin ce modeste travail, je le dois en grande partie à M. le professeur Massol, directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie, à qui je suis heureux de pouvoir témoigner une fois de plus toute ma reconnaissance.

MANUEL OPÉRATOIRE ET APPAREILS

Solubilité à T°. — Je ne m'attarderai pas longtemps à décrire le mode opératoire suivi, pas plus que les appareils mis en usage dans les déterminations que j'ai effectuées.

Avec quelques légères modifications, j'ai adopté le *modus operandi* usité par MM. Diacon (1), Moulin (2) et Fonzes-Diacon (3) pour leurs thèses respectives.

Je me contenterai de dire que j'ai employé un modèle d'étuve bain-marie modifié par M. Massol et que j'ai déjà décrit dans un travail précédent (4).

(1) J. Diacon, Montpellier, 1864.

(2) Moulin, Montpellier, 1893.

(3) Fonzes-Diacon, Montpellier, 1893.

(4) Lamouroux, Montpellier, 1897.

Détermination de la solubilité à 0°. — Dans mes expériences, j'ai constaté qu'il se produit toujours une sursaturation qui persiste malgré une agitation continue et un refroidissement relativement considérable ; j'ai remarqué d'autre part que les solutions demeurent limpides et qu'il ne se produit aucune cristallisation au sein de la masse liquide.

Aussi, pour la détermination de la solubilité à 0°, j'ai dû avoir recours à l'expédient suivant : de l'eau était mise à refroidir dans de la glace fondante, et cette eau, ainsi ramenée à 0°, était ensuite versée sur l'acide disposé lui-même dans un tube placé également dans la glace.

De cette façon, toute sursaturation était évitée et mes déterminations à 0° différaient quelque peu de celles effectuées à une température plus élevée.

Lorsque j'opérais sans prendre cette précaution, je trouvais à 0° une solubilité sensiblement égale à celle observée à la température ordinaire.

Prélèvement de l'échantillon. — Après avoir agité plusieurs heures (trois heures au minimum), l'étuve étant maintenue à une température constante à l'aide d'un régulateur, je prélevais l'échantillon de la façon suivante.

Aux températures relativement peu élevées, une pipette, lavée et soigneusement séchée, avait son extrémité effilée engagée dans un petit tube à gaz muni d'un rétrécissement. Ce tube à gaz était adapté à la pipette à l'aide d'un tube en caoutchouc.

Dans le tube en verre et maintenu par l'étranglement, un petit tampon de coton permettait d'aspirer le liquide sans entraîner de particules solides.

Quand la pipette était pleine de solution, j'enlevais rapidement le tube de caoutchouc et je laissais écouler le liquide dans une capsule tarée.

Pour les températures élevées, j'étais obligé de chauffer la pipette à une température supérieure à celle de la dissolution de façon à éviter la cristallisation immédiate.

Même avec de telles précautions, je n'ai pu atteindre comme limites supérieures de solubilité que les températures voisines de 75 à 80°.

M. Bourgoïn (1) avait dû, lui aussi, arrêter ses expériences vers 75°.

Dosage de l'acide. — J'ai dosé la quantité d'acide par évaporation d'un certain volume de liquide exactement mesuré dans une capsule de porcelaine tarée.

Les capsules étaient ensuite placées une heure au bain-marie modérément chauffé et plusieurs heures à l'étuve de Gay-Lussac, jusqu'à cessation de perte de poids.

Avant d'adopter ce mode opératoire, j'ai constaté, par des expériences préliminaires, que les acides sur lesquels j'ai opéré n'étaient pas entraînés par la vapeur d'eau.

Pour m'en assurer, j'ai séché longuement un échantillon de quelques centigrammes, j'en ai déterminé le poids exactement; j'ai dissous dans une certaine quantité d'eau, toujours la même, et j'ai fait évaporer et sécher dans les conditions décrites ci-dessus.

J'ai toujours retrouvé le poids d'acide mis en expérience, les pertes maxima observées étant de quelques milligrammes par litre seulement, comme l'indiquent d'ailleurs les nombres suivants pris au hasard dans mes expériences :

(1) Bourgoïn. — Bull. Soc. chimique [1], t. XXXI, p. 53.

Nom des Acides	Acide pesé avant évaporation	Acide retrouvé après évaporation
O. chlorobenzoiïque . . .	0 ^{gr} .054	0 ^{gr} .053
O. bromobenzoiïque . . .	0, 031	0, 031
M. iodobenzoiïque	0, 162	0, 161
M. oxybenzoiïque	0, 140	0, 140
P. nitrobenzoiïque	0, 031	0, 030
M. aminobenzoiïque . . .	0, 092	0, 092

Comme ces acides cristallisent sans molécule d'eau, ce dont je me suis assuré par le titrage acidimétrique, et comme d'autre part, j'ai toujours opéré dans les mêmes conditions, mes résultats sont absolument comparables entre eux.

Données correspondant à quelques titrages acidimétriques

Nom des Acides	Acide pesé exactement	Dosé acidimétriquem ^t
O. chlorobenzoiïque . . .	0 ^{gr} .053	0 ^{gr} .051
O. bromobenzoiïque . . .	0, 031	0, 031
M. iodobenzoiïque	0, 161	0, 161
M. oxybenzoiïque	0, 140	0, 142
P. nitrobenzoiïque	0, 030	0, 031
M. aminobenzoiïque . . .	0, 092	0, 091

Purification des acides. — Je me suis surtout attaché à n'employer que des produits absolument purs, et pour arriver à ce résultat, j'ai fait cristalliser mes acides à plusieurs reprises. Quelques-uns d'entre eux, très impurs, ont même été transformés en sels de soude ou de potasse, régénérés et purifiés définitivement par cristallisation fractionnée.

De cette façon, j'ai obtenu des corps dont le point de fusion et le titre acidimétrique concordaient suffisamment avec les données théoriques.

CALCUL DES RÉSULTATS

Pour chaque acide, j'ai déterminé 8 points expérimentaux.

Chacun de ces points expérimentaux est la moyenne de deux ou trois déterminations effectuées à la même température.

Une fois les points expérimentaux obtenus, j'ai porté les nombres sur du papier quadrillé en prenant comme abscisses les températures et comme ordonnées le poids d'acide contenu dans 1.000 cc. de dissolution saturée. J'ai ensuite réuni ces points par une courbe dont l'allure générale est celle d'une parabole. De cette façon, j'ai pu, par interpolation, calculer la solubilité de 5 en 5 degrés.

J'ai enfin groupé tous les résultats dans des tableaux qui facilitent singulièrement l'interprétation.

Je regrette de n'avoir pu déterminer la solubilité de tous les acides benzoïques monosubstitués (de ce nombre sont le méta et le parachlorobenzoïque), mais il m'a été impossible de les préparer ou de me les procurer tous.

Je pense, néanmoins, que les résultats de 14 déterminations personnelles et de 3 recueillies au cours de mes recherches bibliographiques permettront de tirer de mon travail quelques conclusions intéressantes.

Plan du travail. — Pour plus de commodité, je l'ai subdivisé en plusieurs chapitres et plusieurs sous-chapitres.

Dans le chapitre premier, j'étudie la solubilité de l'acide benzoïque et des acides benzoïques halogénés monosubstitués, classés par poids moléculaire croissant.

Dans le chapitre deuxième, j'étudie les acides oxy, nitro et amino-benzoïques.

Je continue par quelques mots concernant l'interprétation des résultats, le tout résumé par les conclusions qui en découlent.

Enfin, je termine en ce qui se rapporte aux acides benzoïques monosubstitués par un index bibliographique consciencieusement élaboré.

CHAPITRE PREMIER

I. — ACIDE BENZOÏQUE $C^6H^5 - COOH$

$$PM = 122 \quad Pf = 121^{\circ}$$

Les solubilités de l'acide benzoïque, aux températures comprises entre 0° et 75° , ont été déterminées par Bourgoin (1), qui a calculé de plus cette solubilité jusqu'à 100° . Je reproduis ci-dessous les résultats publiés par cet auteur.

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 ^{gr} .69	55°	9 ^{gr} .34
5	1, 84	60	11, 45
10	2, 09	65	14, 14
15	2, 44	70	17, 51
20	2, 89	75	21, 64
25	3, 44	80	26, 60
30	4, 08	85	32, 39
35	4, 78	90	39, 49
40	5, 52	95	47, 26
45	6, 46	100	56, 27
50	7, 70		

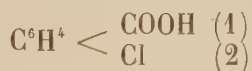
(1) Bourgoin, Bull. Soc. chimique [2], t. XXXI, p. 53.

II. — ACIDES CHLOROBENZOÏQUES PM = 156,5

Ils proviennent de la substitution de Cl à 1H benzénique de l'acide benzoïque.

Je n'ai pu me procurer que l'acide ortho, les dérivés méta et para ne se trouvant pas dans le commerce et étant très difficiles à obtenir à l'état de pureté.

Acide ortho-chlorobenzoïque



Cet acide cristallise en longues aiguilles brillantes, rappelant celles de l'acide salicylique et fondant à 137°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr.6	47°5	3gr.4
13	1, 0	57	6, 0
26	1, 4	69	9, 8
36	2, 0	80	11, 8

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0 ^{gr} .6	45°	3 ^{gr} .0
5	0, 7	50	4, 1
10	0, 8	55	5, 4
15	1, 0	60	6, 8
20	1, 2	65	8, 0
25	1, 4	70	9, 3
30	1, 6	75	10, 7
35	1, 9	80	11, 8
40	2, 2		

Acide méta-chlorobenzoïque



D'après Kolbe et Lautemann (1), cet acide, qui cristallise en petits prismes fusibles à 152°-153°, se dissout dans 2840 fois son poids d'eau à 0°.

Il est moins soluble que l'acide ortho et plus soluble que l'acide para.

Acide para-chlorobenzoïque



Cristallise en lamelles fusibles à 235°, solubles dans 5288 parties d'eau à 0° (2).

(1) Kolbe-Lautemann, Annalen der chemie und pharmacie, t. CXV, p 471.

(2) Muller, Bulletin de la Société chimique, [3], t. XII, p. 297.

III. — ACIDES BROMOBENZOÏQUES PM = 201

Un Br remplaçant un H dans le noyau benzénique de l'acide benzoïque donne naissance aux dérivés monobromés correspondants.

J'ai pu déterminer les courbes de solubilité des trois isomères.

Acide ortho-bromobenzoïque



Acide cristallisant en longues aiguilles soyeuses, fusibles à 137°5, d'après les auteurs.

Le point de fusion de l'acide mis en expérience correspondait exactement à 137°.

Cet acide est plus soluble que ses deux isomères, les dérivés méta et para.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1gr.6	47°	4gr.4
15	2, 6	57	6, 2
25	3, 0	69	10, 0
36	3, 6	82	14, 2

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 ^{gr} .6	45°	4 ^{gr} .1
5	1, 9	50	4, 8
10	2, 2	55	5, 7
15	2, 6	60	7, 2
20	2, 8	65	8, 8
25	3, 0	70	10, 4
30	3, 2	75	11, 9
35	3, 5	80	13, 6
40	3, 8		

Acide méta-bromobenzoïque



Dans l'eau, cet acide cristallise en aiguilles fusibles à 158°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 ^{gr} .4	47°	3 ^{gr} .6
15	2, 0	57	4, 2
25	2, 4	69	5, 8
36	3, 0	82	9, 0

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 ^{gr} .4	45°	3 ^{gr} .4
5	1, 6	50	3, 8
10	1, 8	55	4, 0
15	2, 0	60	4, 6
20	2, 2	65	5, 2
25	2, 4	70	6, 0
30	2, 6	75	7, 2
35	2, 9	80	8, 4
40	3, 2		

Acide para-bromobenzoïque



Les solutions de cet acide dans le chloroforme laissent déposer, par évaporation, de fines tablettes rectangulaires, fusibles à 254°, point de fusion dont la concordance est parfaite avec le point de fusion de l'acide expérimenté.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0 ^{gr} .2	47°	2 ^{gr} .2
15	0, 6	57	2, 8
25	1, 0	69	3, 2
36	1, 6	82	4, 0

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr. 2	45°	2gr. 1
5	0, 3	50	2, 4
10	0, 4	55	2, 7
15	0, 6	60	2, 9
20	0, 8	65	3, 1
25	1, 0	70	3, 3
30	1, 3	75	3, 7
35	1, 6	80	3, 9
40	1, 8		

De ces trois acides, le dérivé ortho est le plus soluble, le méta vient ensuite avec une solubilité un peu moindre, mais cependant supérieure à celle du dérivé para. Quant à ce dernier, il est bien moins soluble que ses deux isomères.

IV. — ACIDES IODOBENZOÏQUES PM = 248

L'halogène I remplaçant un H benzénique de l'acide benzoïque donne naissance aux acides iodobenzoïques.

J'ai déterminé les courbes de solubilité des trois isomères o., m. et p.

Acide ortho-iodobenzoïque



L'acide ortho-iodobenzoïque cristallise en longues aiguilles fusibles à 156°-157°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr.6	48°	2gr.1
18	0, 8	58	3, 0
28	1, 0	70	6, 0
37	1, 3	85	12, 0

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr.6	45°	1gr.8
5	0, 6	50	2, 2
10	0, 7	55	2, 7
15	0, 8	60	3, 3
20	0, 8	65	4, 4
25	0, 9	70	6, 0
30	1, 0	75	7, 6
35	1, 1	80	9, 8
40	1, 4	85	12, 0

Acide méta-iodobenzoïque



Cet acide cristallise en aiguilles fusibles à 186°-187°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	4gr.2	45°	14gr.0
15	6, 6	58	21, 6
26	8, 6	70	33, 8
35	11, 0	80	45, 0

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	4gr.2	45°	14gr.0
5	5, 0	50	16, 3
10	5, 8	55	19, 3
15	6, 6	60	23, 4
20	7, 4	65	28, 2
25	8, 5	70	33, 8
30	9, 7	75	39, 5
35	11, 0	80	45, 0
40	12, 3		

Acide para-iodobenzoïque



Se présente en écailles nacrées fusibles vers 250-251° J'ai trouvé 252° comme point de fusion de cet acide.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 gr. 2	48°	6 gr. 0
15	1, 8	59	9, 0
26	3, 2	67	12, 0
37	4, 6	85	19, 0

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 gr. 2	45°	5 gr. 4
5	1, 3	50	6, 3
10	1, 5	55	7, 7
15	1, 8	60	9, 4
20	2, 5	65	11, 3
25	3, 1	70	13, 4
30	3, 7	75	14, 9
35	4, 2	80	16, 7
40	4, 8	85	19, 0

L'acide méta-iodobenzoïque, comme on le constate en examinant les tableaux ci-dessus, est plus soluble que le para : quant à l'ortho, il est moins soluble que ses deux isomères méta et para.

Les variations de solubilité des acides iodobenzoïques ne suivent donc pas la même loi que pour les acides chloro et bromobenzoïques.

CHAPITRE II

I. — ACIDES OXYBENZOÏQUES PM = 138

Ces acides proviennent de la substitution d'un oxhydrile OH à un H benzénique de l'acide benzoïque.

Dans ce groupe, on connaît les trois isomères ortho, méta et para.

Bourgoin (1) ayant déterminé les solubilités de l'acide ortho-oxybenzoïque, je reproduis simplement les résultats publiés par cet auteur.

J'ai déterminé d'autre part les solubilités des acides méta et para, dont les résultats expérimentaux sont réunis dans les tableaux ci-dessous.

Acide ortho-oxybenzoïque

$$\text{Pf} = 156^{\circ}$$

Syn. : acide salicylique ; acide oxybenzoïque 1-2.



(1) Bourgoin, Bull. Soc. chimique [2], t. XXXI, p. 53.

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 ^{gr} . 49	55°	9 ^{gr} . 73
5	1, 64	60	12, 14
10	1, 89	65	15, 38
15	2, 24	70	19, 62
20	2, 69	75	25, 05
25	3, 24	80	31, 83
30	3, 88	85	40, 10
35	4, 63	90	50, 00
40	5, 51	95	61, 65
45	6, 61	100	75, 13
50	7, 95		

Acide méta-oxybenzoïque



Cet acide fond à 200° ; j'ai étudié un acide purifié dont le point de fusion était de 199°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	2 ^{gr} . 6	47°5	27 ^{gr} . 8
15	6, 2	57	35, 0
25	11, 4	68	43, 8
36	18, 6	75	49, 4

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	2gr.6	40°	21gr.8
5	3, 5	45	25, 7
10	4, 5	50	29, 5
15	6, 2	55	33, 5
20	8, 7	60	37, 5
25	11, 4	65	41, 5
30	14, 5	70	45, 5
35	17, 8	75	49, 4

Acide para-oxybenzoïque



Le point de fusion de l'acide mis en expérience correspondait exactement au point de fusion indiqué par les auteurs : 210°.

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	2gr.6	47°5	18gr.2
15	4, 0	57	25, 0
25,5	6, 3	68	33, 9
37	11, 2	75	37, 5

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	2 ^{gr} .6	40°	13 ^{gr} .1
5	3, 0	45	16, 5
10	3, 5	50	19, 9
15	4, 0	55	23, 5
20	4, 9	60	27, 0
25	6, 1	65	30, 6
30	7, 8	70	34, 4
35	10, 1	75	37, 5

De ces trois acides, l'acide ortho est le moins soluble, l'acide méta est plus soluble que ses deux isomères.

Le méta et le para ont, d'autre part, même solubilité à 0°.

II. — ACIDES NITROBENZOÏQUES PM = 167

Si à un H benzénique de l'acide benzoïque on substitue le groupement NO², on obtient les acides nitrobenzoïques monosubstitués.

J'ai déterminé les courbes de solubilité des trois isomères ortho, méta et para, et j'ai calculé leur solubilité de 5 en 5 degrés.

J'ai groupé mes résultats dans les tableaux ci-joints.

Acide ortho-nitrobenzoïque



Cet acide, qui fond à 146°, cristallise de ses solutions aqueuses en belles aiguilles tricliniques

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	49 ^r .4	53°	25 ^r .8
13	4, 6	65	39, 0
27	7, 8	75	55, 6
40	15, 6		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	49 ^r .4	40°	15 ^r .6
5	4, 5	45	18, 0
10	4, 7	50	23, 0
15	5, 0	55	27, 6
20	5, 8	60	33, 0
25	7, 2	65	39, 0
30	8, 3	70	46, 5
35	12, 1	75	55, 6

Acide méta-nitrobenzoïque



L'acide méta-nitrobenzoïque cristallise dans l'eau en lamelles fusibles à 140°, point de fusion correspondant à celui que j'ai constaté.

Cet acide est un peu moins soluble que le dérivé ortho, mais il est plus soluble que le para.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 gr. 2	54°	14 gr. 6
13	1. 6	63	21, 2
31	5, 6	80	43, 2
42	9, 2		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	1 gr. 2	45°	10 gr. 2
5	1. 3	50	12, 4
10	1. 4	55	15, 2
15	1, 9	60	18, 8
20	2, 8	65	23, 0
25	3, 8	70	28, 2
30	5, 2	75	35, 0
35	6, 7	80	43, 2
40	8, 3		

Acide para-nitrobenzoïque



Cristallise en lamelles fusibles à 236°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr.8	55°	3gr.0
13	1, 2	65	4, 0
28	1, 6	77	9, 4
40	2, 0		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0gr.8	40°	2gr.0
5	0, 9	45	2, 2
10	1, 0	50	2, 4
15	1, 3	55	3, 0
20	1, 4	60	3, 6
25	1, 5	65	4, 5
30	1, 7	70	6, 1
35	1, 8	75	8, 3
		80	11, 0

De ces trois acides mononitrobenzoïques, le dérivé ortho est le plus soluble ; l'isomère méta, tout en étant moins soluble que l'ortho, est encore plus soluble que le composé para.

III. — ACIDES AMINOBENZOÏQUES PM = 137

Les trois acides aminobenzoïques résultent de la substitution du groupement AzH^2 à un H benzénique de l'acide benzoïque.

On prépare et l'on obtient facilement les trois isomères

ortho, méta et para ; aussi ai-je déterminé la solubilité de ces acides aux températures comprises entre 0 et 75°.

Acide ortho-aminobenzoïque



L'acide qui a servi à ses expériences cristallise en lamelles fusibles à 143°, température sensiblement la même que celle donnée par les auteurs 144-145°.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0 gr.5	51°	13 gr.8
13	0, 8	63	21, 8
32	5, 8	75	38, 8
42	10, 0		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	0 gr.5	40°	9 gr.4
5	0, 6	45	11, 1
10	0, 7	50	13, 4
15	1, 2	55	16, 0
20	2, 2	60	19, 1
25	3, 5	65	24, 0
30	5, 1	70	31, 0
35	7, 0	75	38, 8

Acide méta-aminobenzoïque



Cet acide fond à 174°; point de fusion donné dans les ouvrages = 174°-175°.

Il est plus soluble que l'acide ortho dans les limites de 0°-75°; mais, à partir de cette dernière température, la courbe de l'acide ortho-amino semble se relever et l'on peut prévoir que, s'il était possible de prélever des échantillons au-dessus de 75°, la solubilité de l'acide ortho serait plus grande que celle du méta.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	5gr.4	53°	20gr.8
13	5, 8	60	25, 0
30	10, 6	76	44, 2
40	14, 8		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	5gr.4	40°	14 gr.8
5	5, 5	45	16, 9
10	5, 6	50	19, 2
15	6, 1	55	22, 0
20	7, 2	60	25, 0
25	8, 8	65	29, 0
30	10, 6	70	34, 0
35	12, 5	75	40, 0

La solubilité de l'acide méta-aminobenzoïque avait été déterminée par M. le professeur OEchsner (1) entre 0° et 67°.

Je reproduis, dans le tableau ci-dessous, les chiffres de cet auteur, chiffres qui se rapprochent sensiblement de ceux que j'ai réunis plus haut.

Solubilité de l'acide méta-aminobenzoïque (OEchsner de Coninck)

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolvant	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolvant
0°	4gr.30	38°	10gr.10
1,3	4, 42	41	11, 22
17,1	5, 88	41,7	11, 28
17,4	5, 89	46,5	13, 77
17,5	5, 89	47,4	13, 90
20	6, 86	48,1	13, 96
23	7, 94	49,2	14, 16
23,7	7, 98	51	14, 55
28	8, 20	54	15, 80
28,6	8, 26	61,6	22, 90
33	8, 43	62,3	23, 09
33,5	8, 45	65	26, 36
33,6	8, 45	67	28, 70

Acide para-aminobenzoïque



Le point de fusion de cet acide concorde avec le point donné par les auteurs. J'ai trouvé 186° lorsque ce point est indiqué 186-187°.

Cet acide est moins soluble que l'acide méta, mais il est plus soluble que l'acide ortho jusqu'à la température de 70°5.

(1) OEchsner de Coninck, C. R., t. CXVI, p. 588.

A cette température, en effet, les deux acides ortho et méta ont même solubilité. Au-dessus de 70°5, l'acide ortho devient plus soluble que son isomère le méta, comme le dénotent facilement les courbes et les tableaux ci-joints.

Résultats expérimentaux

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	3 gr. 8	53°	19 gr. 0
13	4, 4	63	25, 2
28	6, 6	75	36, 6
40	12, 0		

Solubilité, de 5 en 5 degrés, calculée par interpolation

Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée	Températures	Acide contenu dans 1000 cc. de dissolution saturée
0°	3 gr. 8	40°	12 gr. 0
5	4, 0	45	14, 5
10	4, 3	50	17, 2
15	4, 8	55	20, 0
20	5, 2	60	23, 0
25	6, 0	65	28, 9
30	7, 5	70	31, 2
35	9, 5	75	36, 6

DISCUSSION DES RÉSULTATS

A. — Tous les acides expérimentés ont, à la température de 0°, une très faible solubilité, qui reste sensiblement la même pour tous entre 0° et 20°.

On se rend mieux compte de cette faible solubilité en calculant le nombre de molécules de H²O, ou mieux le nombre de litres d'eau nécessaires pour dissoudre une molécule de chacun de ces acides.

Le tableau ci-dessous a été dressé pour la température de + 15°C, les acides étant classés par ordre de solubilité décroissante.

Pour plus de commodité, j'ai noté dans ce tableau et les poids moléculaires et les points de fusion correspondants :

ACIDES	Nombre de litr. d'eau nécessaires pour dissoudre le poids moléculaire à + 15° C	Poids moléculaire	Points de fusion
M. oxy	22 ^{lit.} 25	138	200°
M. amino.	22, 45	137	174
P. amino.	28, 54	137	186
O. nitro.	33, 40	167	146
P. oxy.	34, 50	138	210
M. iodo.	37, 57	248	186
Benzoïque	50, 00	122	121
O. oxy	61, 60	138	156
O. bromo.	77, 30	201	137,5
M. nitro.	82, 63	167	140
M. bromo.	100, 50	201	155
O. amino.	114, 17	137	144
P. nitro.	128, 46	167	236
P. iodo.	137, 77	248	256
O. chloro.	156, 50	156,5	137
O. iodo.	310, 00	248	156
P. bromo.	335, 00	201	251

B. — D'une manière générale, les solubilités croissent progressivement avec la température, et dans chaque série l'ordre de solubilité reste le même. C'est ce que l'on voit nettement sur les tableaux annexés.

Les courbes conservent la même allure et ne se coupent pas. Il n'y a qu'une seule exception pour les acides aminobenzoïques, dans lesquels, l'ortho, moins soluble aux basses températures, devient plus soluble que ses deux isomères à la température de 70-75°.

Les autres acides peuvent être classés en deux catégories :

a) La solubilité décroît avec l'écartement des groupements substitués et va de l'ortho au méta et au para. C'est ce que l'on observe pour les acides chloro, bromo et nitrobenzoïques.

b) La solubilité décroît du méta au para et à l'ortho ; à cette catégorie appartiennent les oxy, les iodo et les amino (ces derniers aux températures inférieures à 80° seulement).

Il est assez curieux de constater que dans aucun cas le para n'est plus soluble que le méta, et que, dans les six groupes que j'ai étudiés, la progression de solubilité décroissante ne se fait jamais dans l'ordre : o. p. m. ; — m. o. p. ; — p. o. m. ; — p. m. o.

Il est même intéressant de constater que l'ordre de solubilité pour les acides iodobenzoïques (m. p. o.) n'est pas le même que pour les chloro et les bromo (o. m. p.).

C. — Si l'on compare la variation de la solubilité à la variation dans les points de fusion, l'on trouve que les points de fusion s'élèvent de l'ortho au méta et au para (sauf pour les acides nitrobenzoïques).

On constate de même que la solubilité diminue pour les chloro, les bromo et les nitro ; mais ce fait ne peut pas être généralisé, puisque l'ordre n'est plus le même pour les oxy et les iodo.

D. — Il n'y a aucune relation entre la solubilité et le poids moléculaire. C'est ainsi que plus de la moitié des acides monosubstitués a une solubilité inférieure à celle de l'acide benzoïque, à la température de $+ 15^{\circ} \text{C}$.

Les acides méta et para-iodobenzoïques ($\text{PM} = 248$) sont plus solubles que l'o. chloro et le p. bromo.

CONCLUSIONS

De l'examen des courbes de solubilité et des tableaux ci-joints, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° J'ai déterminé les solubilités comprises entre 0° et 75°-80° de 14 acides benzoïques monosubstitués ; l'o.chloro, les 3 iodo, les 3 bromo, 2 oxy, 3 nitro et 2 amino ;

2° D'autre part, j'ai réuni mes résultats à ceux publiés antérieurement par les auteurs [1 oxy (1), 1 amino (2) et l'acide benzoïque (3)], et je puis, de cette façon, présenter un travail d'ensemble sur 16 acides benzoïques monosubstitués et les comparer à l'acide benzoïque ;

3° Tous ces acides sont fort peu solubles dans l'eau : à 0°, la solubilité ne varie que de 1/2 à 5 pour mille ;

4° De 0° à 20° environ, tous ces acides ont sensiblement même solubilité ;

5° Au-dessus de 25°-30°, les courbes se relèvent rapidement (sauf pour les bromo, qui sont peu solubles, même à chaud) et les solubilités des divers acides deviennent assez différentes les unes des autres ;

6° Dans chaque série, l'acide méta est toujours plus soluble que l'isomère para ; l'ortho est quelquefois plus soluble, d'autrefois moins soluble que ses deux isomères méta et para ;

(1 et 3) Bourgoin. — Bull. Soc. chimique (2), t. XXXI, p. 53.

(2) OEchsner de Coninck. — C. R., t. CXVI, p. 588.

7° Jamais le dérivé para n'est le plus soluble ;

8° Aux températures supérieures à 70°-80°, l'acide ortho-aminobenzoïque devient plus soluble que ses deux isomères méta et para ;

9° On peut donc classer tous ces acides en deux groupes :
o. m. p. et m. p. o. ;

10° Il n'existe aucune relation générale entre la solubilité et le point de fusion ou le poids moléculaire.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 26 juin 1900.

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
Ant. BENOIST.

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 23 juin 1900.

Le Directeur,
G. MASSOL.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

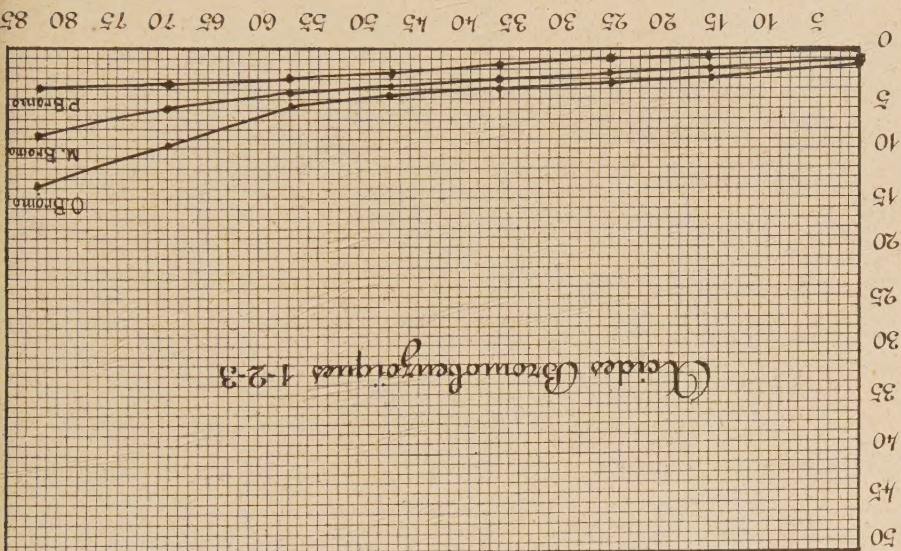
Auteurs

- BÉHAL (A.). — Traité de chimie organique, t. II, p. 240, 362, 640.
- BOURGOIN (E.). — Mémoire sur les courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque. — *Annales de physique et de chimie* (5), t. XV. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. LXXXVII, p. 62. — *Bulletin de la Société chimique de Paris* (2), t. XXXI, p. 53.
- BUCHOLZ. — Sur l'acide camphorique considéré comme un acide particulier. — *Annales de chimie*, t. LXXXIV, p. 303.
- CERKEZ (S.). — Voir Graebe (C.), Tarulli (J.) et Cerkez (S.).
- DIACON. — Recherches sur la solubilité des mélanges salins. Thèse pour le doctorat ès sciences. Montpellier, 1864.
- FONZES-DIACON (H.). — Recherches sur la solubilité de quelques sels halogènes dans une série de dissolvants neutres. Thèse pour le diplôme de pharmacien de première classe. Montpellier, 1893.
- FREMY. — Encyclopédie chimique, t. V (2°), p. 660, 663, 673, 686, 688, 1814.
- GRAEBE (C.), TARULLI (J.) et CERKEZ (S.). — Solubilité des acides benzoïque et salicylique. — *Archives des sciences physiques et naturelles* (3), t. XXIX, p. 535.
- KOLBE et LAUTEMANN. — Sur la constitution et la basicité de l'acide salicylique. — *Répertoire de chimie pure* t. II, p. 471. — *Annalen der chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 157. — *Annales de chimie et de physique* (3), t. LX, p. 365.
- LAMOUREUX (F.). — Solubilité dans l'eau des acides de la série oxalique. Thèse pour le diplôme de pharmacien de première classe. Montpellier, 1897.
- LAUTEMANN. — Voir Kolbe et Lautemann.

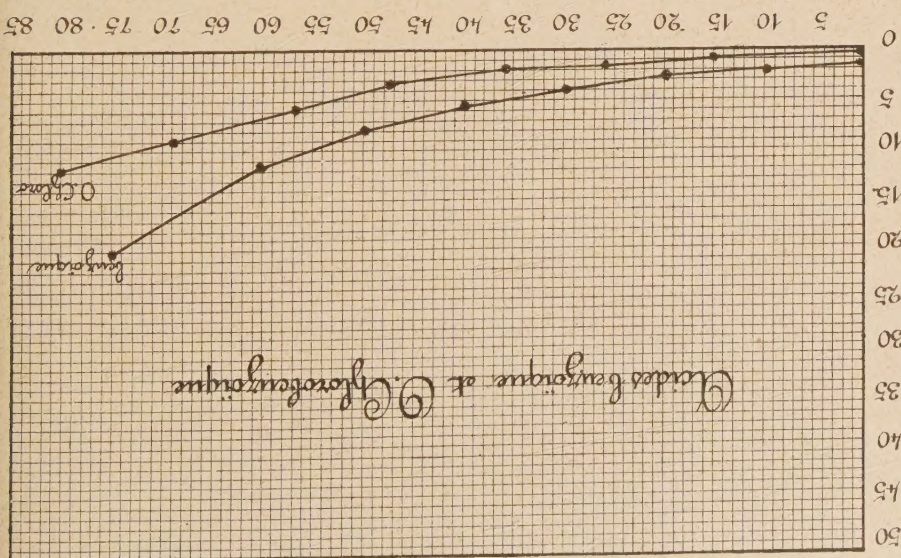
- LOUGUININE (W.). — Etude thermochimique sur l'effet produit par les substitutions de Cl ainsi que de NO^2 et NH^2 dans des corps de différents groupes de la chimie organique. — *Annales de physique et de chimie* (5), t. XVII, p. 257.
- MOULIN (F.). — Recherches sur la solubilité de quelques tartrates et sur les densités de solutions étendues. Thèse pour le diplôme supérieur de pharmacien de première classe. Montpellier, 1893.
- MULLER. — Synthèse de l'acide para-chlorobenzoïque. — *Bull. Soc. chimique* (3), t. XII, p. 297.
- OECHSNER DE CONINCK. — Sur l'isomérisie des acides amido-benzoïques, et sur l'isomérisie des acides nitro-benzoïques. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. CXVI, p. 588, t. CXVIII, p. 471. — *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3), t. XI, p. 446 et 463.
- OST (H.). — Sur la solubilité dans l'eau des trois acides oxybenzoïques et de l'acide benzoïque. — *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3), t. XXXII, p. 247. — *Journal für praktische chemie* (2), t. XVII, p. 228.
- TARULLI (J.). — Voir Graebe (C.), Tarulli (J.) et Cerkez (S.).
- TOMMASI (D.). — Formulaire physico-chimique, p. 105.
- VOGEL (A.). — Sur la solubilité de l'acide salicylique. — *Bulletin de la Société chimique de Paris* (3), t. XXVI, p. 557. *Neues Repert. für Pharmacie*, t. XXV, p. 178.
- WURTZ. — Dictionnaire de chimie, t. I, p. 553 ; t. II, p. 530 ; supplément, t. I, p. 315, t. II, p. 1398.
-

Températures

Acides Benzobenzoyriques 1-2-3



Acides Benzoïque et O. Chlorobenzoyrique



Acide contenu dans 1000^{es} de dissolution saturée

Températures

